

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-285275

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 N 1/14				
G 0 3 F 7/00	5 0 2			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平6-78888

(22) 出願日 平成6年(1994)4月18日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 北谷 克司

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 青島 桂太郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 白石 裕一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像記録材料

(57) 【要約】

【目的】 従来の処理装置や印刷装置をそのまま利用できる、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版可能な記録性及び耐刷性の良い画像記録材料を提供することである。

【構成】 結着剤と、光を吸収し熱を発生する物質と、熱分解性でありかつ分解しない状態では該結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を含む。

【特許請求の範囲】・

【請求項 1】 結着剤と、光を吸収し熱を発生する物質と、熱分解性でありかつ分解しない状態では該結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を含むことを特徴とする画像記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はオフセット印刷マスターとして使用できる画像記録材料に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用のポジ型の感光性平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムとしては、①電子写真法によるもの、②Ar レーザによる露光と後加熱の組み合わせによる光重合系、③感光性樹脂上に銀塩感材を積層したもの、④シルバーマスタータイプのもの、⑤放電破壊やレーザ光によりシリコンゴム層を破壊することによるもの等が知られている。

【0003】 しかしながら①の電子写真法を用いるものは、帯電、露光、現像等処理が煩雑であり、装置が複雑で大がかりなものになる。②の方法では後加熱工程を要するほか、高感度な版材を要し、明室での取扱いが難しくなる。③、④の方法では銀塩を使用するため処理が煩雑になり、コストが高くなる欠点がある。また⑤の方法は比較的完成度の高い方法であるが、版面に残るシリコン滓の除去に問題点を残している。一方、近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型の物が容易に入手できる様になっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。

【0004】 従来の画像記録材料として、特公昭 46-27919 号公報には、加熱する前は不溶性もしくは僅かに可溶性であり、熱の影響下に溶媒中でより可溶性になし得る重合体化合物または組成物を混入した記録層を含む記録材料を情報に従って加熱し、画像形成する方法が記載されている。また、特開昭 56-69192 号公報にはノボラック型フェノール樹脂とカーボンブラックを含有する感熱層を有する感熱記録材料が開示されている。しかしながら、これらは、レーザ光を用いずに画像を記録した場合の実施例しか開示されておらず、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、上記の近赤外から赤外に発光領域を持つレーザを用いて画像を記録した場合には、地汚れや耐刷力の低下などで必ずしも良好な印刷物を得ることができなかった。良好な印刷物を得るためには、露光後アルカリ現像処理される際に、光の照射された部分（非画像部）が容易に溶解され、光の当たらなかった部分（画像部）

が残存し更にこの残存した画像部の耐久性が良好である必要がある。即ち、上記公知技術では、レーザ光を用いた場合、画像の記録性が良好でないため、非画像部が溶解しにくく、また画像部が溶解され易くなっていると考えられる。従って、レーザ光による画像の記録性が良く良好な印刷物が得られる画像記録材料が望まれる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、従来の処理装置や印刷装置をそのまま利用できる、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版可能な記録性及び耐刷性の良い画像記録材料を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記本発明の目的は、下記の構成（1）～（14）により達成することができる。

（1）結着剤と、光を吸収し熱を発生する物質と、熱分解性でありかつ分解しない状態では該結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を含むことを特徴とする画像記録材料。

（2）支持体上に、結着剤と、赤外光もしくは近赤外光を吸収し熱を発生する物質と、熱分解性でありかつ分解しない状態では該結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を含む層を設けて成ることを特徴とする画像記録材料。

（3）結着剤としてアルカリ可溶性の樹脂を含む上記（2）に記載の画像記録材料。

（4）結着剤としてフェノール樹脂を含む上記（2）に記載の画像記録材料。

（5）結着剤としてアクリル樹脂を含む上記（2）に記載の画像記録材料。

（6）結着剤としてポリウレタン樹脂を含む上記（2）に記載の画像記録材料。

（7）赤外光もしくは近赤外光を吸収し熱を発生する物質として染料を用いる上記（2）に記載の画像記録材料。

（8）赤外光もしくは近赤外光を吸収し熱を発生する物質として顔料を用いる上記（2）に記載の画像記録材料。

（9）赤外光もしくは近赤外光を吸収し熱を発生する物質としてカーボンブラックを用いる上記（2）に記載の画像記録材料。

（10）熱分解性でありかつ分解しない状態では該結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質としてオニウム塩を含む上記（2）に記載の画像記録材料。

（11）熱分解性でありかつ分解しない状態では結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質としてジアゾニウム塩を含む上記（2）に記載の画像記録材料。

（12）熱分解性でありかつ分解しない状態では該結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質としてキノンジアジド化合物を含む上記（2）に記載の画像記録材料。

(13) 支持体としてポリエステルフィルムを用いる上記(2)に記載の画像記録材料。

(14) 支持体としてアルミ板を用いる上記(2)に記載の画像記録材料。

【0007】本発明の画像記録材料は支持体上に結着剤と、光を吸収し熱を発生する物質と、熱分解性でありかつ分解しない状態では該結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質(以下、本発明の添加剤ということもある。)を少なくとも含有するポジ型感光性組成物からなる記録層(感光性層)を設けてなっている。本発明の添加剤を含有させると画像部の画像強度が向上し、非画像部との差を大きくすることができる。つまり、本発明の添加剤は画像を形成する結着樹脂の非画像部の溶解性と画像部の非溶解性を良好にするものである。

【0008】本発明において、結着剤がアルカリ可溶性の樹脂であるとアルカリ現像により容易に画像形成できる点で好ましく、結着剤がフェノール樹脂であると本発明の添加剤により容易に不溶化される点で好ましく、結着剤がアクリル樹脂であると皮膜性が良く耐久性のある画像が得られる点で好ましく、また結着剤がポリウレタン樹脂であると画像強度の強い耐久性のある画像が得られる点で好ましい。本発明において、赤外光もしくは近赤外光を吸収し熱を発生する物質として染料を用いると均一な皮膜が得られる点で好ましく、赤外光もしくは近赤外光を吸収し熱を発生する物質として顔料を用いると熱を発生する効率が高い点で好ましく、また、赤外光もしくは近赤外光を吸収し熱を発生する物質としてカーボンブラックを用いると熱発生効率が高く安価な点で好ましい。本発明において、熱分解性でありかつ分解しない状態では該結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質としてオニウム塩を用いると結着剤不溶化効率が非常に高く、また、ジアゾニウム塩を用いると結着剤不溶化効率が非常に高く、化合物の安全性が高い点で好ましく、更にまた、キノンジアジド化合物を用いると結着剤不溶化効率が非常に高く、熱分解後に結着剤の溶解を助ける効果が高い点で好ましい。本発明において、支持体としてポリエステルフィルムを用いると安価であり、画像記録材料の生産性に優れる点で好ましく、また、支持体としてアルミ板を用いると画像記録材料の耐久性が高く、寸度安定性に優れる点で好ましい。

【0009】結着剤は、容易ではないがアルカリ現像液に一応溶解するポリマーであり、印刷インクに対する親和性を有するものが好ましい。また、光を吸収し熱を発生する物質は、レーザー光を吸収し熱を発生し、その熱により、熱分解性且つ分解しない状態では結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を分解し画像を形成させるものが好ましい。また、熱分解性且つ分解しない状態では結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質は、露光部では熱分解し結着剤の溶解を助け、非露光部では結着剤の溶解性を下げ耐久性を上げるものが好ましい。

【0010】前記従来技術には、熱分解前に結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を添加することについての明確な記載はなく、特に本発明で好ましく用いられるアルカリ可溶性のフェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂等の結着剤を実質的に不溶化させる添加物をそこから類推するのは困難であった。本発明者らは鋭意研究を進めた結果、熱分解性でありかつ分解しない状態では該結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質として種々のオニウム塩、キノンジアジド化合物類等が、結着剤の溶解性を低下させることに優れており、好適に用いられることを見だし、本発明に到達した。

【0011】以下本発明を詳細に説明する。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げる事ができる。本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140140号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等があげられる。

【0012】本発明において、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開

平5-138230号公報記載のものがあげられる。好適なキノンジアジド類としては、 α -キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられる α -キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の α -キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、 α -キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、 α -キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられる α -キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライト-センシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.)第339~352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた α -キノンジアジドのスルホン酸エステルまたはスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号および同第3,188,210号に記載されているベンゾキノン-

(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0013】さらにナフトキノン(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な α -キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号などの各明細書中に記載されているものをあげることができる。本発明で使用される α -キノンジアジド化合物の添加量は好ましくは感光性組成物全固形分に対し、1~50重量%、更に好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~30重量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。 α -キノンジアジド化合物の添加量が、1重量%未満だと画像の記録性が悪化し、また、50重量%を越えると画

像部の耐久性が劣化したり感度が低下したりする。

【0014】オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ- α -トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-プロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。 α -キノンジアジド化合物以外の本発明の添加剤の添加量は、好ましくは1~50重量%、更に好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~30重量%である。本発明の添加剤と結着剤は、同一層へ含有させることが好ましい。

【0015】本発明において、光を吸収し熱を発生する物質としては種々の顔料もしくは染料を用いる事ができる。顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【0016】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

【0017】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)および「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0018】顔料の粒径は0.01 μ m~10 μ mの範囲にあることが好ましく、0.05 μ m~1 μ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 μ m~1 μ mの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 μ m未満のときは分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μ mを越えると感光層の均一性の点で好ましくない。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サ

ンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、

ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」

(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

【0019】染料としては、市販の染料および文献(例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノニン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの顔料、もしくは染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【0020】そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好適に用いられる。また、赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノ

ン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0021】また、染料として米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリアルベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,4

75号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物は特に好ましく用いられる。

【0022】また、染料として特に好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式

(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの顔料もしくは染料は、感光性組成物全固形分に対し0.01~50重量%、好ましくは0.1~10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5~10重量%、顔料の場合特に好ましくは3.1~10重量%の割合で感光性組成物中に添加することができる。顔料もしくは染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると感光層の均一性が失われ、記録層の耐久性が悪くなる。これらの染料もしくは顔料は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。別の層とする場合、本発明の熱分解性でありかつ分解しない状態では該結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を含む層に隣接する層へ添加するのが望ましい。また、染料もしくは顔料と結着樹脂は同一の層が好ましいが、別の層でも構わない。

【0023】本発明に用いられる結着剤としては水不溶かつアルカリ水可溶性の樹脂が好ましい。この性質を有する種々の樹脂を使用することができるが、好ましい樹脂としては下記ノボラック樹脂を挙げることができる。例えばフェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、o-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, o-またはm-/p-, m-/o-, o-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂などのクレゾールホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。その他レゾール型のフェノール樹脂類も好適に用いられ、フェノール/クレゾール(m-, p-, o-またはm-/p-, m-/o-, o-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂が、好ましく、特に特開昭61-217034号公報に記載されているフェノール樹脂類が好ましい。またフェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、特開昭51-34711号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂、特開平2-866号に記載のスルホンアミド基を有するアクリル系樹脂や、ウレタン系の樹脂等、種々のアルカリ可溶性の高分子化合物も用いることができる。スルホンアミド基を有するアクリル系樹脂が特に好ましい。ウレタン系の樹脂としては、特開昭63-124047号、同63-261350号、同63-287942号、同63-287943号、同63-287944号、同63-287946号、同63-287947号、同63-287948号、同63-287949

号、特開平 1-134354 号、同 1-255854 号の各公報に開示されているものが好ましく用いられる。これらのアルカリ可溶性高分子化合物は、重量平均分子量が 500~200,000 で数平均分子量が 200~60,000 のものが好ましい。かかるアルカリ可溶性の高分子化合物は 1 種類あるいは 2 種類以上を組み合わせ使用してもよく、全感光性組成物固形分中、5~99 重量%、好ましくは 10~90 重量%、特に好ましくは 20~80 重量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性の高分子化合物の添加量が 5 重量%未満であると記録層の耐久性が悪化し、また、99 重量%を越えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

【0024】本発明のポジ型感光性組成物には更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えばオクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂の様な炭素数 3~8 のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドの縮合物を併用することは、画像の感脂性を向上させる上で好ましい。又更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第 4,115,128 号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノール A、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭 60-88942 号、特開平 2-96755 号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類および有機酸類の感光性組成物中に占める割合は、0.05~20 重量%が好ましく、より好ましくは 0.1~15 重量%、特に好ましくは 0.1~10 重量%である。

【0025】また、本発明における感光性組成物中に

は、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭 62-251740 号公報や特開平 3-208514 号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭 59-121044 号公報、特開平 4-13149 号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N,N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の感光性組成物中に占める割合は、0.05~15 重量%が好ましく、より好ましくは 0.1~5 重量%である。本発明における感光性組成物中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げるることができる。具体的には、特開昭 50-36209 号、同 53-8128 号の各公報に記載されている o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭 53-36223 号、同 54-74728 号、同 60-3626 号、同 61-143748 号、同 61-151644 号および同 63-58440 号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げるることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0026】画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー #101、オイルイエロー #103、オイルピンク #312、オイルグリーン BG、オイルブルー BOS、オイルブルー #603、オイルブラック BY、オイルブラック BS、オイルブラック T-505 (以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI 42555)、メチルバイオレット(CI 42535)、エチルバイオレット、ローダミン B (CI 145170B)、マラカイトグリーン(CI 42000)、メチレンブルー(CI 52015)などを挙げるができる。また、特開昭 62-293247 号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、感光性組成物全固形分に対し、0.01~10 重量%、好ましくは 0.1~3 重量%の割合で感光性組成

物中に添加することができる。更に本発明の感光性組成物中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタアクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等が用いられる。

【0027】本発明の画像記録材料は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレングリコロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、感光性印刷版についていえば一般的に0.5～5.0 g/m²が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなると、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。本発明における感光性層中には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光性組成物の0.01～1重量%さらに好ましくは0.05～0.5重量%である。

【0028】本発明に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチ

ックフィルム等が含まれる。本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。

【0029】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0030】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60 A/dm²、電圧1～100 V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が

生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるかまたは電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0031】本発明の画像記録材料は、支持体上にポジ型の感光性組成物を設けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を、感光性組成物層の上にマット層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0032】この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性

改良のために黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の被覆量は、2～200mg/m²が適当であり、好ましくは5～100mg/m²である。上記の被覆量が2mg/m²よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m²より大きくても同様である。

【0033】また、本発明のポジ型感光性組成物層の表面には、擦り傷や接着故障等を防ぐためにマット層を設けることができる。具体的には特開昭50-125805号、特公昭57-6582号、同61-28986号の各公報に記載されているようなマット層を設ける方法、特公昭62-62337号公報に記載されているような固体粉末を熱融着させる方法などが挙げられる。本発明に用いられるマット層の平均径は100μm以下が好ましく、より好ましい範囲としては2～8μmである。平均径が大きくなると、細線が付き難く、ハイライトドットも点減りし、調子再現上好ましくない。平均径が2μm以下では擦り傷等の点で好ましくない。マット層の塗布量は5～200mg/m²が好ましく、更に好ましくは20～150mg/m²である。塗布量がこの範囲より大きいと擦り傷の原因となり、これよりも小さいと接着故障の点で好ましくない。上記のようにして作成されたポジ型画像記録材料は、通常、像露光、現像処理を施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー等が挙げられる。本発明においては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザー、半導体レーザーが特に好ましい。

【0034】本発明の画像記録材料の現像液および補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機ア

ルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素 SiO_2 とアルカリ金属酸化物 M_2O の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0035】更に自動現像機を用いて現像する場合に、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のPS版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的が必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤があげられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。上記現像液および補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0036】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。本発明の画像記録材料を感光性平版印刷版として使用する場*

(カーボンブラック分散液)

カーボンブラック

ベンジルメタクリレートとメタクリル酸の共重合体

(モル比72:28、平均分子量7万)

シクロヘキサノン

メトキシプロピルアセテート

【0039】前記重量比による組成物をガラスビーズに

*合について説明する。画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【0037】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ （乾燥重量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（たとえば富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：BP-1300）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で1~20分の範囲が好ましい。バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかかれ、多数枚の印刷に用いられる。

【0038】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

1 重量部

1.6 重量部

1.6 重量部

3.8 重量部

より10分間分散しカーボンブラック分散液を得た。厚

17

さ0.30mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミストン水懸濁液を用いその表面を砂目立てし、よく水で洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い水洗後、更に2% HNO_3 に20秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約 3 g/m^2 であった。次にこの板を7% H_2SO_4 を電解液として電流密度 15 A/dm^2 で 3 g/m^2 の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥した。次にこのアルミニウム板に下記下塗り液を塗布し、80℃、30秒乾*

感光液

ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドと ピロガロールアセトン樹脂とのエステル化物 (米国特許第3,635,709号明細書実施例1に 記載されているもの)。	0.90 g
クレゾールホルムアルデヒドノボラック樹脂 (メタ:パラ比=6:4、重量平均分子量1800、 未反応クレゾール0.5%含有)	2.00 g
p-オクチルフェノールホルムアルデヒドノボラック	0.02 g
ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリド	0.01 g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.05 g
4-(p-N, N-ビス(エトキシカルボニルメチル)- アミノフェニル)-2, 6-ビス(トリクロロメチル)- s-トリアジン	0.02 g
4-(p-N-(p-ヒドロキシベンゾイル)アミノ- フェニル)-2, 6-ビス(トリクロロメチル)- s-トリアジン	0.02 g
ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを1-ナフタレン- スルホン酸にした染料	0.03 g
前記カーボンブラック分散液	1.02 g
メガファックF-177(大日本インキ化学工業(株)製、 フッ素系界面活性剤)	0.06 g
メチルエチルケトン	20 g
メチルアルコール	7 g

【0042】得られたポジ型感光性平版印刷版を版面出力2Wに調節したYAGレーザで露光した後、富士写真フイルム(株)製現像液、DP-4(1:8)、リンス液FR-3(1:7)を仕込んだ自動現像機を通して処理した。次いで富士写真フイルム(株)製ガムGU-7(1:1)で版面を処理し、1日放置後、ハイデルKOR-D機で印刷した。画像部の画像強度が上がり、非画像部の現像性が上がった結果、地汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0043】比較例1

実施例1において、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドとピロガロールアセトン樹脂とのエステル化物、及びナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリドを除いた他は同様にしてポジ型感光性平版印刷版を作成した。実施例1と同様の露

18

*燥した。乾燥後の被覆量は 10 mg/m^2 であった。

【0040】(下塗り液)

β -アラニン	0.1 g
フェニルスルホン酸	0.05 g
メタノール	40 g
純水	60 g

更にこのアルミニウム板に下記感光液を塗布し、100℃で2分間乾燥してポジ型感光性平版印刷版を得た。乾燥後の重量は 2.0 g/m^2 であった。

【0041】

光、現像処理を施したところ画像部と非画像部の濃度差の少ない弱々しい画像しか得られなかった。これを用いて実施例1と同様の印刷を行ったところ、地汚れのある印刷物しか得られなかった。

【0044】実施例2

厚さ0.30mmのアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液を用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20% HNO_3 で中和洗浄、水洗した。これを $V_A=12.7\text{ V}$ の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で160クーロン/ dm^2 の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、 0.6μ (Ra表示)であった。ひきつづいて30%の H_2SO_4 水溶液中に浸漬し

55℃で2分間デスマットした後、20% H_2SO_4 水溶液中、電流密度 2 A/dm^2 において厚さが 2.7 g/m^2 になるように陽極酸化した。

【0045】次に下記感光液を調製し、この感光液を陽*感光液

ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドと ピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物 (米国特許第3,635,709号明細書実施例1に 記載されているもの)。	0.45 g
4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと2, 2- ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸より合成した ポリウレタン(特開昭63-124047号明細書合成例1に 記載されているもの)。	0.30 g
クレゾールホルムアルデヒド-ノボラック樹脂	0.80 g
2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロ メチル)-s-トリアジン	0.02 g
オイルブルー#603 (オリエント化学工業(株)製)	0.01 g
前記カーボンブラック分散液	0.62 g
メガファックF-177(大日本インキ化学工業(株)製、 フッ素系界面活性剤)	0.06 g 10 g
エチレンジクロリド	10 g
メチルセロソルブ	

【0047】得られたポジ型感光性平版印刷版を版面出力2Wに調節したYAGレーザで露光し、DP-4(商品名:富士写真フイルム(株)製)の8倍希釈水溶液で25℃において60秒間浸漬現像した。得られた平版印刷版を用いてハイデルベルグ社製KOR型印刷機で市販のインキにて上質紙に印刷した。画像部の耐久性が上がった結果、最終印刷枚数は65,000枚であり耐刷性

【0048】比較例2

実施例2において、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物を除いた他は同様にしてポジ型感光性*

感光液

ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドと ピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物 (米国特許第3,635,709号明細書実施例1に 記載されているもの)。	0.45 g
N-(p-アミノスルフォニルフェニル)メタクリルアミド とメタクリル酸メチルの共重合体 (ヨーロッパ特許第330,239(A ₂)号明細書の 合成例1に記載されているもの)。	1.10 g
2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロ メチル)-s-トリアジン	0.02 g
オイルブルー#603 (オリエント化学工業(株)製)	0.01 g
前記カーボンブラック分散液	0.62 g
メガファックF-177(大日本インキ化学工業(株)製、	0.06 g

*極酸化されたアルミニウム板上に塗布し、100℃で2分間乾燥して感光性平版印刷版を作成した。このときの塗布量は乾燥重量で 2.5 g/m^2 であった。

【0046】

※平版印刷版を作成した。実施例2と同様の露光、現像処理を施したところ画像部と非画像部の濃度差の少ない弱々しい画像しか得られなかった。これを用いて実施例2と同様の印刷を行ったところ、地汚れのある印刷物がわずかしき得られなかった。

【0049】実施例3

実施例2で使用した、陽極酸化されたアルミニウム板上に下記感光液を塗布し、100℃で2分間乾燥して感光性平版印刷版を作成した。このときの塗布量は乾燥重量で 2.5 g/m^2 であった。

【0050】

フッ素系界面活性剤)
メチルエチルケトン
メチルセロソルブ

【0051】得られたポジ型感光性平版印刷版を版面出力2Wに調節したYAGレーザで露光し、DP-4（商品名：富士写真フイルム（株）製の8倍希釈水溶液で25℃において60秒間浸漬現像した。得られた平版印刷版を用いてハイデルベルグ社製KOR型印刷機で市販のインキ及びUVインキを用いて上質紙に印刷した。最終印刷枚数を調べたところ、画像部の耐久性が良好になった結果、通常インキ使用時の印刷枚数60,000枚、UVインキ使用時の印刷枚数30,000枚と非常に優れた耐刷性をしめした。

【0052】実施例4

厚さ0.24mmのJISA 1050アルミニウム板を、平均粒径約21μmのパミストンと水の懸濁液をアルミニウム表面に供給しながら、回転ナイロンブラシにより、ブラシグレイニング処理した後よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウム水溶液に50℃で10秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20%HNO₃で中和洗浄、水洗した。これを電圧12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%HNO₃水溶液中で160クーロン/dm²の陽極時電気量で電解粗面*

感光液

クレゾールホルムアルデヒドノボラック樹脂 (メタ：パラ比=6：4、重量平均分子量1100、 未反応クレゾール0.5%含有)	2.00 g
2,5-ジブトキシ-4-モルホリノーベンゼンジアゾニウム ヘキサフルオロホスフェート	0.29 g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.05 g
4-(p-N, N-ビス(エトキシカルボニルメチル)- アミノフェニル)-2,6-ビス(トリクロロメチル)- s-トリアジン	0.02 g
亜リン酸	0.01 g
オイルブルー#603 (オリエント化学工業(株)製)	0.01 g
前記カーボンブラック分散液	0.62 g
メガファックF-177(大日本インキ化学工業(株)製、 フッ素系界面活性剤)	0.02 g
メチルエチルケトン	15 g
1-メトキシ-2-プロパノール	10 g

【0055】この様にして塗布された感光層の上に特公昭61-28986号公報実施例1に記載の方法に基づいて、(メチルメタクリレート/エチルアクリレート/アクリル酸ソーダ=68/20/12)の共重合体水溶液を静電スプレーすることによりマツト層を設けた。得られたポジ型感光性平版印刷版を版面出力2Wに調節したYAGレーザで露光し、DP-4（商品名：富士写真フイルム（株）製の8倍希釈水溶液で25℃において60秒間浸漬現像した。次に富士写真フイルム（株）製

10 g
10 g

*化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0.6μm(Ra表示)であった。引き続いて30%のH₂SO₄水溶液中に浸漬し、55℃で2分間デスマットした後、20%H₂SO₄水溶液中、電流密度2A/dm²において酸化皮膜の厚さが2.7g/m²になるように陽極酸化し、基板を調整した。このように処理された基板の表面に下記組成の下塗り液を塗布し、80℃、30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は30mg/m²であった。

【0053】(下塗り液)

アミノエチルホスホン酸	0.1 g
β-アラニン	0.1 g
フェニルホスホン酸	0.15 g
メタノール	40 g
純水	60 g

更にこのアルミニウム板に下記感光液を塗布し、100℃で2分間乾燥をしてポジ型感光性平版印刷版を得た。乾燥後の重量は1.5g/m²であった。

【0054】

バーニング整面液BC-3で版面をふいた後、富士写真フイルム（株）製バーニング装置BP-1300で260℃で7分間加熱処理した。版が冷えた後、富士写真フイルム（株）製ガムGU-7を水で2倍に希釈した液で版面を処理した。この平版印刷版を1日放置後、印刷機ハイデルベルグKOR-Dにかけて印刷したところ、画像部の耐久性が上がった結果、印刷濃度の高い良好な印刷物が得られた。

【0056】実施例5

実施例 3 で用いたカーボンブラック分散液のかわりに下記染料を用い、実施例 3 と同様の操作によりポジ型感光*

*性平版印刷版を得た。

染料

2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-〔5-〔2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒオピラン-4-イリデン〕-ペンター-1, 3-ジエニル〕チオピリリウム 0.01422 g

テトラフルオロボレート

(米国特許第 4, 283, 475 号明細書記載の化合物)

【0057】得られたポジ型感光性平版印刷版を半導体レーザ(波長 825 nm, ビーム径: $1/e^2 = 11.9 \mu$)を用い、線速度 8 m/sec で版面出力 110 mW に調節し、露光した。次に実施例 3 と同様の現像処理を行ったところ、線幅 10 μ の細線が形成できた。次に、ビーム径を 6 μ ($1/e^2$) に調整し同様に 4000 dpi の書き込み解像度にて 2001 dpi の網点画像を露光後、同様の処理を行い網点画像を形成した。得られた平版印刷版を用いてハイデルベルグ社製 KOR 型印刷機で市販のインキ及び UV インキを用いて上質紙に印刷したところ、画像部の耐久性が良好になった結果、実施例 3 と同様な優れた耐刷性が得られた。

【0058】実施例 6

厚さ 0.24 mm のアルミニウム板をナイロンブラシと※

感光液

2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スル ホニルクロリドとのエステル化物 (エステル化率: 90 mol %)	0.45 g
N-(<i>p</i> -アミノスルフォニルフェニル)メタクリルアミド とメタクリル酸メチルの共重合体 (ヨーロッパ特許第 330, 239 (A ₂) 号明細書の 実施例 1 に記載されているもの)。	1.70 g
ナフタレン-2-スルホン酸	0.007 g
クレゾール(メタ体 60%, オルト体 40%) - ホルムアルデヒド樹脂(重量平均分子量: 4,000)	0.70 g
2-(<i>p</i> -メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリ クロロメチル)-s-トリアジン	0.02 g
ナフトキノン-1, 2-ジアジド-スルホニルクロリド	0.01 g
ビクトリアピュアブルー BOH (保土谷化学(株)製の染料)	0.015 g
前記カーボンブラック分散液	1.02 g
メガファック F-177 (大日本インキ化学工業(株)製フッ素系界面活性剤)	0.004 g
ジメチルホルムアミド	4 g
1-メトキシ-2-プロパノール	9 g
メチルエチルケトン	7 g

【0060】得られたポジ型感光性平版印刷版を版面出力 2 W に調整した YAG レーザで露光し、DP-4 (商品名: 富士写真フイルム(株)製の 8 倍希釈水溶液で 25℃において 60 秒間浸漬現像した。得られた平版印

※ 400 メッシュのパミストーン水懸濁液を用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄して基板〔I〕を用意した。基板〔I〕を 10% 水酸化ナトリウムに 70℃で 20 秒間浸漬してエッチングした後流水で水洗後、20% HNO₃ で中和洗浄、水洗し、12.7 V の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて 0.7% 硝酸水溶液中で 400 クーロン/dm² の電気量で電解粗面化処理を行い、水洗して基板〔II〕を用意した。この基板〔II〕を 10% 水酸化ナトリウム水溶液中で表面の溶解量が 0.9 g/m² になるように処理した。水洗後、20% 硝酸溶液中で中和、洗浄してデスマットを行った後、18% 硫酸水溶液中で、酸化皮膜量が 3 g/m² になるように陽極酸化した。次に下記感光液を調製し、上記の陽極酸化されたアルミニウム板上に塗布し、100℃で 2 分間乾燥して感光性平版印刷版を作成した。この時の塗布量は乾燥重量で 2.3 g/m² であった。

【0059】

刷版の消去スピードを PR-1 (富士写真フイルム(株)製消去液)を用いて測定したところ、10 秒と効率的なものであった。また、画像部の耐久性が良好になった結果、耐刷力は UV インキ使用時 45,000 枚、

油性インキ使用時 90,000 枚と優れたものであった。またこの平版印刷版は UV インキ用洗浄液耐性に優れ、画像部と非画像部の現像性の差が拡大できた結果、活性度の落ちた疲労現像液での処理性にも優れたものであった。

*

*【0061】

【本発明の効果】本発明は、従来の処理装置や印刷装置をそのまま利用できる、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版可能な記録性及び耐刷性の良い画像記録材料を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 國田 一人

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 横家 弘明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真
フィルム株式会社内

【公報種別】特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 2 部門第 4 区分
 【発行日】平成 1 3 年 1 月 2 3 日 (2 0 0 1 . 1 . 2 3)

【公開番号】特開平 7 - 2 8 5 2 7 5
 【公開日】平成 7 年 1 0 月 3 1 日 (1 9 9 5 . 1 0 . 3 1)
 【年通号数】公開特許公報 7 - 2 8 5 3
 【出願番号】特願平 6 - 7 8 8 8 8
 【国際特許分類第 7 版】

B41N 1/14
 G03F 7/00 502

【 F I 】

B41N 1/14
 G03F 7/00 502

【手続補正書】

【提出日】平成 1 1 年 8 月 2 7 日 (1 9 9 9 . 8 . 2 7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ可溶性結着剤と光を吸収し熱を発生する物質を含む画像記録材料に、上記アルカリ可溶性結着剤のアルカリ溶解性を実質的に低下させる物質を添加することにより、上記画像形成材料の非露光部のアルカリ溶解性を低下させる方法。

【請求項 2】 アルカリ可溶性結着剤と光を吸収し熱を発生する物質を含む画像記録材料を赤外線露光しアルカリ水溶液で現像する方法において、上記画像記録材料にさらに該アルカリ可溶性結着剤のアルカリ溶解性を実質的に低下させる物質を添加することにより、上記画像記録材料の非露光部の現像液溶解性を低下させる方法。

【請求項 3】 アルカリ可溶性結着剤と光を吸収し熱を発生する物質を含む画像記録材料に、熱分解性の物質を添加することにより、上記画像形成材料の露光部のアルカリ溶解性を助ける方法。

【請求項 4】 アルカリ可溶性結着剤と光を吸収し熱を発生する物質を含む画像記録材料を赤外線露光しアルカリ水溶液で現像する方法において、上記画像記録材料にさらに熱分解性の物質を添加することにより、上記画像形成材料の露光部のアルカリ溶解性を助ける方法。

生する物質を含む画像記録材料を赤外線露光しアルカリ水溶液で現像する方法において、上記画像記録材料にさらに熱分解性の物質を添加することにより、上記画像形成材料の露光部の現像液溶解性を助ける方法。

【請求項 5】 結着剤と、光を吸収し熱を発生する物質と、熱分解性でありかつ分解しない状態では該結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を含むことを特徴とする画像記録材料。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 0 9

【補正方法】変更

【補正内容】

【 0 0 0 9 】 結着剤は、容易ではないがアルカリ現像液に一応溶解するポリマーであり、印刷インクに対する親和性を有するものが好ましい。また、光を吸収し熱を発生する物質は、レーザー光を吸収し熱を発生し、その熱により、熱分解性且つ分解しない状態では結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を分解し画像を形成させるものが好ましい。また、熱分解性且つ分解しない状態では結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質は、露光部では熱分解し結着剤の溶解を助け、非露光部では結着剤の溶解性を下げ耐久性を上げるものが好ましい。